## 明細書

## 毛髮化粧料

# 技術分野

[0001] 本発明は、ジメチルポリシロキサンを分散してなる毛髪化粧料及びその製造方法に 関する。

## 背景技術

- [0002] 近年、毛髪のカラーリングの流行に伴い、カラーリングやパーマネントウェーブ処理により毛髪が損傷し、パサつき、まとまりにくさなどの症状が増加してきている。このため、毛髪化粧料には、損傷毛に対し湿潤時から乾燥時まで良好な滑り性、柔軟性を付与できる性能が求められている。一方、感触的、視覚的な観点で好ましくない「ベタつき」は敬遠される。そこで、乾燥後の毛髪に滑らかさを与えるために、多くの毛髪化粧料にはシリコーン類が配合されている。しかし、シリコーン類を配合した場合は、濯ぎ時にきしみ感が発生するという問題があり、更に、配合量を増加した場合や、高重合のシリコーン類を使用した場合には、毛髪に均一に付着させることができず、ベタつきや光沢の悪化を招くという問題があった。
- [0003] 毛髪処理剤において、高重合のジメチルシリコーンガムに低重合のシリコーンや揮発性シリコーンを併用する技術が知られている(例えば、特許文献1及び2参照)。しかし、これらの毛髪処理剤においては、塗布時における伸びや、塗布時から濯ぎ時における毛髪の指通り、柔軟性が劣り、濯ぎ時におけるきしみ感や、乾燥中一乾燥後におけるベタつき感があるなどの問題があった。

特許文献1:特開平1-139522号公報

特許文献2:特開平1-113311号公報

- [0004] 本発明は、下記成分(A)及び(B)の混合物の液滴と、下記成分(A)及び(C)の混合物の液滴とが、乳化剤を含む水相中に分散してなる水中油滴型毛髪化粧料を提供するものである。
- [0005] (A) 下記一般式(1)で表されるジメチルポリシロキサン [化1]

$$\begin{array}{c|c}
CH_3 & CH_3 \\
H_3C - Si - O - Si - O - Si - CH_3 \\
CH_3 & CH_3 & CH_3
\end{array}$$
(1)

[式中、aは1000~20000の数平均重合度を示す。]

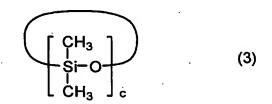
[0006] (B) 下記一般式(2)で表されるジメチルポリシロキサン [化2]

$$\begin{array}{c|cccc}
CH_3 & CH_3 & CH_3 \\
H_3C - Si - O - Si - O - Si - CH_3 & CH_3
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|cccc}
CH_3 & CH_3 & CH_3 \\
CH_3 & CH_3 & CH_3
\end{array}$$
(2)

〔式中、bは10~800の数平均重合度を示す。〕

[0007] (C) 下記一般式(3)で表される環状ジメチルポリシロキサン [化3]



〔式中、cは3~7の数平均重合度を示す。〕

[0008] 更に本発明は、下記工程1〜4を有する水中油滴型毛髪化粧料の製造方法を提供するものである。

工程1:成分(A)と(B)を混合してシリコーン混合物(AB)を調製する。

工程2:成分(A)と(C)を混合してシリコーン混合物(AC)を調製する。

工程3:乳化剤、毛髪化粧料の他の配合成分、及び水を混合し、ベース組成物を 調製する。

工程4:シリコーン混合物(AB)とシリコーン混合物(AC)とを、互いに溶解させることなく、ベース組成物に添加混合することにより、毛髪化粧料の水相中にシリコーン混合物(AC)の液滴を形成させ、水中油滴型毛髪化粧料を得る。

発明を実施するための形態

- [0009] 本発明は、湿潤した毛髪に塗布した時の伸び、滑り感、柔軟な感触に優れ、濯ぎ時にはきしみのない滑らかな感触を付与し、更には、乾燥後の毛髪にベタつかず滑らかな感触、しっとり感、適度なまとまり感を付与できる毛髪化粧料及びその製造方法に関する。
- [0010] 本発明者は、高重合ジメチルポリシロキサンと低重合ジメチルポリシロキサンの混合物の液滴と、高重合ジメチルポリシロキサンと環状ジメチルポリシロキサンの混合物の液滴が、毛髪化粧料の水相中に独立して存在する乳化系とすることにより、上記の性能を有する毛髪化粧料が得られることを見出した。
- [0011] 成分(A)のジメチルポリシロキサンとしては、数平均重合度1000~20000のものが使用されるが、数平均重合度1500~15000、更には1700~10000のものが好ましい。
- [0012] 成分(A)のジメチルポリシロキサンは、2種以上を併用してもよく、またその含有量は、濡れた髪への塗付時及び濯ぎ時における指通りの良さ、乾燥後の髪のまとまりの良さの観点から、本発明の毛髪化粧料中の0.05〜6重量%が好ましく、更には0.1〜5重量%、更には0.1〜4重量%が好ましい。
- [0013] 成分(B)のジメチルポリシロキサンとしては、数平均重合度10〜800のものが使用できるが、数平均重合度50〜700、更には100〜650のものが好ましい。
- [0014] 成分(B)のジメチルポリシロキサンは、2種以上を併用してもよく、またその含有量は、湿ぎ時のきしみの無さ、柔らかさの付与の観点から、本発明の毛髪化粧料中の0.1~10重量%が好ましく、更には0.5~8重量%、更には0.7~6重量%が好ましい。
- [0015] 成分(C)の環状ジメチルポリシロキサンとしては、数平均重合度3~7のものが使用できるが、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサンが好ましい。
- [0016] 成分(C)の環状ジメチルポリシロキサンは、2種以上を併用してもよく、またその含有量は、湿ぎ時における滑らかさの付与、乾燥後の髪のベタつきのなさの観点から、本発明の毛髪化粧料中の0.1~10重量%が好ましく、更には0.5~8重量%、更には0.7~6重量%が好ましい。

- [0017] 本発明の毛髪化粧料に使用される乳化剤としては、カチオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、両性界面活性剤が挙げられる。
- [0018] 乳化剤としては、しなやかな仕上がりとツヤの付与の点から、カチオン界面活性剤を使用することが好ましく、なかでも、次の一般式(4)で表される四級アンモニウム塩、又は一般式(5)で表される三級アミン型化合物若しくはその塩(以下、「成分(D)」という)を含むことが好ましい。

[0019] [化4]

$$A - B - N - R^{2} \qquad X \qquad (4)$$

$$R^{3}$$

[0020] 〔式中、Aは水素原子、又は総炭素数12~24の直鎖若しくは分岐鎖の飽和若しくは不飽和の、アミド基、N一炭化水素カルバモイル基、アシルオキシ基若しくは炭化水素オキシ基を示し、Bは炭素数1~22の2価の直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和の炭化水素基を示し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は少なくとも1個が総炭素数1~24の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を示し、残りは炭素数1~3のアルキル基を示し、X はハロゲン化物イオン又は有機アニオンを示す。〕

[0021] [化5]

$$A-B-N$$
 $R^{5}$ 
(5)

- [0022] 〔式中、A及びBは前記と同じ意味を示し、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は独立して炭素数1〜4のアルキル基を示す。〕
- [0023] 四級アンモニウム塩(4)としては、モノ長鎖アルキル(炭素数12〜28)四級アンモニウム塩、ジ長鎖アルキル(炭素数12〜28)四級アンモニウム塩、分岐鎖アルキル(炭素数12〜28)四級アンモニウム塩、アルキルアミド(炭素数12〜28)アルキレン(炭素数1〜5)四級アンモニウム塩、Nー炭化水素(炭素数12〜28)カルバモイルアルキレン(炭素数1〜5)四級アンモニウム塩、アシル(炭素数12〜28)オキシアルキレン(炭素数1〜5)四級アンモニウム塩、炭化水素(炭素数12〜28)オキシアルキレン(炭素数1〜5)四級アンモニウム塩、炭化水素(炭素数12〜28)オキシアルキレ

WO 2005/018586 5 PCT/JP2004/011341

ン(炭素数1~5)四級アンモニウム塩が挙げられる。

- [0024] モノ長鎖アルキル(炭素数12~28)四級アンモニウム塩としては、ステアリルトリメチ ルアンモニウムクロライド、ミリスチルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチル アンモニウムクロライド、アラキルトリメチルアンモニウムクロライド、ベヘニルトリメチル アンモニウムクロライド、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、N-ステアリルーN, N. N-トリ(ポリオキシエチレン)アンモニウムクロライド(合計3モル付加)等が挙げら れる。ジ長鎖アルキル(炭素数12~28)四級アンモニウム塩としては、ジステアリルジ メチルアンモニウムクロライド、ジオレイルジメチルアンモニウムクロライド、ジパルミチ ルメチルヒドロキシエチルアンモニウムメトサルフェート、ジイソステアリルジメチルアン モニウムメトサルフェート、ジ[(2ードデカノイルアミノ)エチル]ジメチルアンモニウムク ロライド、ジ[(2-ステアロイルアミノ)プロピル]ジメチルアンモニウムエトサルフェート 等が挙げられる。分岐鎖アルキル(炭素数12~28)四級アンモニウム塩としては、2~ デシルテトラデシルトリメチルアンモニウムクロライド、2-ドデシルヘキサデシルトリメ チルアンモニウムクロライド、ジー2ーヘキシルデシルジメチルアンモニウムクロライド、 ジー2ーオクチルドデシルジメチルアンモニウムクロライド等が挙げられる。アルキルア ミド(炭素数12〜28)アルキレン(炭素数1〜5)四級アンモニウム塩としては、ステア ラミドプロピル四級アンモニウム塩が挙げられる。N-炭化水素(炭素数12〜28)カル バモイルアルキレン(炭素数1~5)四級アンモニウム塩としては、N-ステアリルカル バモイルプロピル四級アンモニウム塩が挙げられる。アシル(炭素数12〜28)オキシ アルキレン(炭素数1~5)四級アンモニウム塩としては、ステアロキシプロピル四級ア ンモニウム塩が挙げられる。炭化水素(炭素数12-28)オキシアルキレン(炭素数1 一5)四級アンモニウム塩としては、オクタデシロキシプロピルトリメチルアンモニウムク ロライドが挙げられる。
- [0025] 三級アミン型化合物(5)は、Aが水素原子以外の場合、Aは総炭素数14~22、更には総炭素数18~22のアミド基又は炭化水素オキシ基であることが好ましく、またその炭化水素部分が飽和であるもの、更には直鎖であるものが好ましい。この場合におけるBは、トリメチレン基が好ましい。Aが水素原子の場合、Bとしては、炭素数18~22の基が好ましく、また飽和の基、更には直鎖の基が好ましい。R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>としては、メ

チル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、tert-ブチル基等が挙げられ、なかでもメチル基、エチル基が好ましく、更にはメチル基が好ましい。三級アミン型化合物(5)の好ましい具体例としては、N, N-ジメチルオクタデシロキシプロピルアミン、ステアラミドプロピルジメチルアミン等が挙げられる。

- [0026] 三級アミン型化合物(5)の塩は、上記三級アミン型化合物と酸性アミノ酸、有機酸又は無機酸との中和反応で形成される。酸性アミノ酸としては、グルタミン酸、アスパラギン酸等が挙げられる。有機酸としては、モノカルボン酸、ジカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸、ポリカルボン酸等のカルボン酸、アルキル硫酸、アルキルリン酸等が挙げられ、このうちカルボン酸、なかでもジカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸が好ましい。ジカルボン酸としては、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸等が挙げられ、ヒドロキシカルボン酸としては、グリコール酸、乳酸、ヒドロキシアクリル酸、オキシ酪酸、グリセリン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸等が挙げられる。また、無機酸としてはリン酸、硫酸、硝酸、塩酸等が挙げられる。これらのうち、有機酸が好ましく、なかでもαーヒドロキシカルボン酸、なかでも乳酸、リンゴ酸が好ましい。
- [0027] 成分(D)以外の乳化剤としては、非イオン界面活性剤として、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル系、ポリオキシアルキレン脂肪酸エステル系、ポリオキシアルキレンリルビタン脂肪酸エステル系、ポリオキシアルキレングルビット脂肪酸エステル系、ポリオキシアルキレングリセリン脂肪酸エステル系、モノグリセライド系、ソルビタン脂肪酸エステル系等が、両性界面活性剤として、酢酸ベタイン系、アミド酢酸ベタイン系、スルホベタイン系、アミドスルホベタイン系、イミダゾリウムベタイン系、アミノ酸系、アミドアミン系、ホスホベタイン系、アルキルアミンオキシド、アミドアミンオキシド等が挙げられる。
- [0028] これら乳化剤は、2種以上を併用してもよく、またその含有量は、乳化安定性向上の点から、本発明の毛髪化粧料中の0.1~20重量%が好ましく、更には0.5~15重量%、更には1~10重量%が好ましい。特に、乳化剤には、前記成分(D)を含むことが好ましく、その含有量は、しなやかな仕上がり、つやの付与の点から、本発明の毛髪化粧料中の0.05~10重量%が好ましく、更には0.1~8重量%、更には0.1

- ~7重量%が好ましい。また、本発明の毛髪化粧料中の成分(A)、成分(B)、成分(C)、成分(D)の含有量をそれぞれ(A)重量%、(B)重量%、(C)重量%、(D)重量%としたとき、[(A)+(B)+(C)]/(D)=2~6であることが好ましい。
- [0029] 本発明の毛髪化粧料には、湿潤した毛髪に対する指通りの良さやなめらかさの付与の点から、更に成分(E)として高級アルコールを含有させることができる。高級アルコールとしては、炭素数12~28のものが好ましく、更には炭素数16~24、更には炭素数22のものが好ましく、また直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和のものが使用できるが、なかでも直鎖型のアルキルアルコールが好ましい。
- [0030] 成分(E)の好ましい具体例としては、セチルアルコール、ステアリルアルコール、ア ラキルアルコール、ベヘニルアルコール、2ーオクチルドデカノール、2ーヘキシルデシ ルアルコール、イソステアリルアルコール、カルナービルアルコール(テトラコサノール )等が挙げられ、なかでもベヘニルアルコールが好ましい。
- [0031] 成分(E)の高級アルコールは、2種以上を併用してもよく、またその含有量は、湿潤毛髪への塗付時と濯ぎ時における滑らかさ、滑り性の付与の点から、本発明の毛髪化粧料中の0.5~11重量%が好ましく、更には0.8~11重量%、更には0.9~11重量%が好ましい。また、成分(D)の四級アンモニウム塩及び三級アミン型化合物と成分(E)の高級アルコールとの重量比率は、1:1~1:5、更には1:2~1:4が好ましい。
- [0032] 更に、本発明の毛髪化粧料には、上記成分に加えて、毛髪化粧料に常用されている他の成分や添加剤を、目的に応じて含有させることができる。このような成分としては、例えば、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシビニルポリマー等の増粘剤;炭化水素油、エステル油等の油剤;1,3-ブチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、タンパク加水分解液等の保湿剤;高重合PEG、カチオン化セルロース、カチオン化グアーガム等のコンディショニング剤;ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油等の可溶化剤;パラベン等の防腐剤;サリチル酸、トリクロサン、ピロクトンオラミン等の殺菌剤;水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のpH調整剤;エデト酸塩、ヒドロキシエタンジホスホン酸等の金属イオン封鎖剤;パラメトキシケイ皮酸-2-エチルヘキシル、オキシベンゾン、パラジメチルアミノ安息香酸-2-

エチルヘキシル等の紫外線吸収剤;ジブチルヒドロキシトルエン、酢酸トコフェロール等の酸化防止剤;その他、動植物由来の抽出エキス、色素などを挙げることができる

[0033] 本発明の毛髪化粧料は、例えば、下記工程1〜4により製造することができる。

工程1:成分(A)と(B)を混合してシリコーン混合物(AB)を調製する。

工程2:成分(A)と(C)を混合してシリコーン混合物(AC)を調製する。

工程3:乳化剤、毛髪化粧料の他の配合成分、及び水を混合し、ベース組成物を 調製する。

工程4:シリコーン混合物(AB)とシリコーン混合物(AC)とを、互いに溶解させることなく、ベース組成物に添加混合することにより、毛髪化粧料の水相中にシリコーン混合物(AB)の液滴とシリコーン混合物(AC)の液滴を形成させ、水中油滴型毛髪化粧料を得る。

- [0034] 上記工程1~3の順番は限定されず、任意の順で行うことができる。ここで、工程1 及び2で得られたシリコーン混合物は、シリコーンのみの混合物のみならず、イソパラ フィン等の希釈剤で希釈されたものであってもよく、また乳化剤(界面活性剤)、水等 を用いて乳化物とし、乳化物の形で工程4でベース組成物に添加混合してもよい。
- [0035] 工程4において、シリコーン混合物(AB)とシリコーン混合物(AC)とを、互いに溶解させることなく、ベース組成物に添加混合するための具体的手段としては、例えば以下のような態様が挙げられる。

## [0036] 手段1:

シリコーン混合物(AB)とシリコーン混合物(AC)を、それぞれ界面活性剤を用いて 水中に乳化してシリコーン乳化物(AB)とシリコーン乳化物(AC)を調製し、これらを ベース組成物に添加混合する方法。

## [0037] 手段2:

シリコーン混合物(AB)及び(AC)のいずれか一方をベース組成物に添加混合して乳化した後、他方を更に添加混合して乳化する方法。

## [0038] 手段3:

シリコーン混合物(AB)及び(AC)のいずれか一方をベース組成物の一部に添加

混合して乳化し、他方を残るベース組成物に添加混合して乳化した後、これら乳化物を合一・混合する方法。

### [0039] 手段4:

シリコーン混合物(AB)とシリコーン混合物(AC)を、別々の投入口からベース組成物に添加混合して乳化する方法。

- [0040] なお、すすぎ時におけるきしみのないすべり感の付与と、乾燥後の毛髪にベタつき のない指通りの良さを付与する観点から、前記シリコーン混合物(AB)における成分 (A)と(B)の混合重量比は、(A):(B)=1:1~1:10、更には1:1~1:8であること が好ましく、シリコーン混合物(AC)における成分(A)と(C)の混合重量比は、(A):(C)=1:1~1:10、更には1:1~1:8であることが好ましい。
- [0041] また、シリコーン混合物(AB)とシリコーン混合物(AC)の配合重量比は、乾燥後の 毛髪に要項なすべり感・柔軟性を与えるという観点から、(AB):(AC)=1:4~4:1、 更には1:3~3:1であることが好ましい。
- [0042] 本発明の毛髪化粧料は、例えば、ヘアリンス、ヘアコンディショナー、ヘアトリートメント、ヘアパック、ヘアクリーム、コンディショニングムース、ヘアムース、ヘアスプレー、シャンプー、リーブオントリートメント等の剤型とすることができる。なかでも、ヘアリンス、ヘアコンディショナー、ヘアトリートメント等の洗い流して使用する剤型として好適である。

### 実施例

[0043] 実施例1~8及び比較例1 表1に示すへアコンディショナーを調製し、その評価を行った。

#### [0044] (製造方法)

- ・実施例1〜4のヘアコンディショナーの製造
  - 1.60~80℃に加熱した精製水に酸を添加する(水相)。
  - 2. 成分(D)と成分(E)を60~80℃で混合融解する(油相)。
  - 3. 成分(A)の1/2量と成分(B)を攪拌混合する[シリコーン混合物(AB)]。
  - 4. 成分(A)の1/2量と成分(C)を攪拌混合する[シリコーン混合物(AC)]。
  - 5. プロペラ攪拌(1L程度の製造で約250rpm)している水相に油相を添加し、約3

- 0分攪拌乳化させる(ベース組成物)。
- 6. シリコーン混合物(AB)とシリコーン混合物(AC)の一方をベース組成物に添加し、20分攪拌混合した後、他方を更にベース組成物に添加し、20分攪拌混合する。
  - 7.30℃まで攪拌冷却し、製造を終了する。

### [0045] ・実施例5~8のヘアコンディショナーの製造

- 1.60~80℃に加熱した精製水に酸を添加する(水相)。
- 2. 四級アンモニウム塩又は三級アミンと高級アルコールを60~80℃で混合融解する(油相)。
- 3. 成分(A)の1/2量と成分(B)を攪拌混合し、これに成分(B)と同重量の水、更に成分(D)を加え、攪拌混合する[シリコーン乳化物(AB)]。
- 4. 成分(A)の1/2量と成分(C)を攪拌混合し、これに成分(C)と同重量の水、更に成分(D)を加え、攪拌混合する[シリコーン乳化物(AC)]。
- 5. プロペラ攪拌(1L程度の製造で約250rpm)している水相に油相を添加し、約3 0分攪拌乳化させる。
- 6. シリコーン乳化物(AB)とシリコーン乳化物(AC)をベース組成物に添加し、30 分攪拌混合する。
  - 7.30℃まで攪拌冷却し、製造を終了する。

#### [0046] ・比較品1のヘアコンディショナーの製造

- 1.60~80℃に精製水を加熱する(水相)。
- 2. カチオン界面活性剤と高級アルコールを60~80℃で混合融解する(油相)。
- 3. 成分(A)、成分(B)及び成分(C)を攪拌混合する[シリコーン混合物(ABC)]。
- 4. プロペラ攪拌(1L程度の製造で約250rpm)している水相に油相を添加し、約3 0分攪拌乳化させる
  - 5. シリコーン混合物 (ABC)を添加し、30分攪拌混合する。
  - 6. その他の成分を添加し、30℃まで攪拌冷却し、製造を終了する。

#### [0047] (評価方法)

ヘアブリーチ処理を1回行った女性の毛髪から作製した毛束(20g, 30cm)を、プレーンシャンプー(ポリオキシエチレン(2.5)ラウリルエーテル硫酸ナトリウム及びジ

エタノールアミドにて調製)でよく洗浄した後、軽く水を切った。ヘアコンディショナー2 gを塗付した後、6L/分の40℃流水で30秒間すすぎ、タオルドライし、ドライヤーの 温風で2~3分間十分に乾燥させた。

パネラー20名により、次の基準に従って官能評価を行い、評価点の平均に基づいてランク分けを行った。

# [0048] (評価基準)

- ・濡れた髪に塗付した時の伸び
  - 4: 非常に伸びが良い
  - 3:伸びが良い
  - 2: やや伸びが良い
  - 1:あまり伸びが良くない
  - 0:伸びが良くない
- [0049]・濡れた髪に塗付した時・濯ぎ時・乾燥後の指通り(滑り)
  - 4:非常に指通りが良い
  - 3:指通りが良い
  - 2:やや指通りが良い
  - 1:あまり指通りが良くない
  - 0:指通りが良くない
- [0050] ・すすぎ時のきしみ
  - 4:きしまない
  - 3:ほとんどきしまない
  - 2:あまりきしまない
  - 1:ややきしむ
  - 0:かなりきしむ
- [0051] ・すすぎ時の髪の柔らかさ
  - 4:非常に柔らかい
  - 3:柔らかい
  - 2:やや柔らかい

- 1:あまり柔らかくない
- 0:柔らかくない
- [0052] ・乾燥途中(半渇きの時)・乾燥後の髪のベタつき
  - 4:ベタつかない
  - 3:ほとんどベタつかない
  - 2:あまりベタつかない
  - 1:ややベタつく
  - 0:かなりベタつく
- [0053] ・乾燥後の髪のまとまり
  - 4:非常にまとまりが良い
  - 3:まとまりが良い
  - 2:ややまとまりが良い
  - 1:ややまとまりが悪い
  - 0:まとまりが悪い
- [0054] (判定基準)
  - A:平均評価点が3以上4以下
  - B:平均評価点が2以上3未満
  - C: 平均評価点が1以上2未満
  - D: 平均評価点が0以上1未満
- [0055] [表1]

				実	競	<u> </u>	<b>9</b> 1			比較例
		1	2	3	4.	5	6	7	8	1
	メチルポリシロキサン a=3000	1.5	-	-	-	-	-1	-	-	-
	メチルポリシロキサン a=2500	-	2	-	-	-	-	3	1	-
A)	メチルポリシロキサン a=2000	-	-	2		-1	_	-	1	
$\sim$	メチルポリシロキサン a=1600	-	-	_	2	-	2	-	_	
Ī	メチルポリシロキサン a=3700	_	-			4	_		_	
Ī	メチルポリシロキサン a=6000	_		_	_	_		_	_	5
	メチルポリシロキサン b=100	_	_	1	_	·-	_	_	2	_
- 1	メチルポリシロキサン b=250	_	_	_		_	_	_	-	5
B)	メチルポリシロキサン b=200	1.5	_	_	1	_		_	_	
- 1	メチルポリシロキサン b=400	_	1	-	-	1	_	1.5	_	
	メチルポリシロキサン b=50	_		-	_	<u> </u>	2	-		
	デカメチルシクロポリシロキサン	1.5	_	3	0.5	2	-	1.5	_	
	オクタメチルシクロテトラシロキサン	-	2	-	-	-	1	1.5	4	
	ドデカメチルシクロヘキサシロキサン	_		_	_				-	
	N.Nーシ・メチルー3ーオクタテ・シルオキシフ・ロヒ・ルアミン	1	2	1	_	_		3	2	5
	N,Nーシ・メチルー3ーオクタテ・シルオキシフ・ロヒ・ルアミン乳酸塩	Ė	_	<del>  -</del>	_	<u> </u>	_	H-	-	<del>-</del> -
D)	塩化ステアリルトリメチルアンモニウム		-	<del>-</del>	0.4	=	├	0.5		<u> </u>
,	塩化ベヘニルトリメチルアンモニウム		<del>                                     </del>	=	2	_	1	<u> </u>	0.3	<u> </u>
	塩化ジメチルペンジルアンモニウム	┢	=	<del>-</del>	=	1.5	<del>  -</del>	_	_	<u> </u>
_	セタノール	┝ <u></u>	-		-		├	-	_	3
(E)	ステアリルアルコール	1 -	6	1.5	├	_	4	, <del>-</del>	<u> </u>	0.5
	ベヘニルアルコール	3.5		2	6	5	_	9	_	_
		1	-	-	-		_	_	. 6	
	ベンジルオキシエタノール 乳酸	0.5					<del></del>		0.3	
	リンゴ酸		0.2	_	1	-	0.5		1	<del></del>
	グリコール酸	-	0.2	<del>}</del>	-	0.2	<del></del>	_	0.1	<u> </u>
		-	0.2		_		-	1.5	0.5	
	ヒドロキシエチルセルロース	0.2	+		0.2				0.2	<u> </u>
そ	自己乳化型モノステアリン酸グリセリド	-	-	-	<del>  -</del>	-	<u> </u>	<u> </u>		3
の	エチレングリコールモノステアレート	ᆣ	ļ-	<u>  -</u>	<del>  -</del>	<u> </u>	<u>  -</u>	1-	_	5
他	ラノリン スクワラン	┢	┶	-	<del>  -</del>		ļ-	-	-	1
		ļ-	┝╌	<u> </u>	<del>  -</del>	-	<u> </u>	<u> </u>	_	2
	ヒアルロン酸ナトリウム	二	ļ-	<del>  -</del>	ļ-	<u> </u>	-	<u> </u>	<u> </u>	0.00
	防腐剤	<u> </u>	ļ-	-	ļ <u> </u>	<u> </u>	1-	<del>  -</del>	<u> </u>	微量
	色素	<u>  -</u>	-	<u> </u>	<del>  -</del>		-	<u> </u>	<u>  -</u>	微量
	番料	-					_	<u> </u>	-	微量
	精製水		残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
	温れた髪に塗付した時の伸び	A	A	В	В	В	В	A	A	C
	温れた髪に塗付した時の指通り	A	A	A	В	В	В	Α	В	D
	すすぎ時の指通り	A	A	A	A	B	В	A	A	В
<del>- 11</del>	すすぎ時のきしみの無さ	B	A	В	A	В	В	Α	Α	С
	すすぎ時の髪の柔らかさ	A	В	A	В	Α	В	Α	В	D
曲	乾燥途中(半渇きの時)の髪のべたつき	В	A	B	Α	В	Α	В	Α	С
	乾燥後の髪のべたつき	В	Α	Α	Α	В	Α	Α	В	С
	乾燥後の髪の指通り	A	Α	A	В	В	В	Α	Α	В
	乾燥後の髪のまとまり	A	Α	A	В	В	В		_	

# 請求の範囲

- [1] 下記成分(A)及び(B)の混合物の液滴と、下記成分(A)及び(C)の混合物の液滴とが、乳化剤を含む水相中に分散してなる水中油滴型毛髪化粧料。
  - (A) 下記一般式(1)で表されるジメチルポリシロキサン [化1]

$$\begin{array}{c|c}
CH_3 & CH_3 & CH_3 \\
H_3C - Si - O - Si - O - Si - CH_3 \\
CH_3 & CH_3
\end{array}$$
(1)

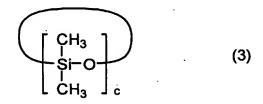
[式中、aは1000~20000の数平均重合度を示す。]

(B) 下記一般式(2)で表されるジメチルポリシロキサン [化2]

$$\begin{array}{c|cccc}
CH_3 & CH_3 & CH_3 \\
H_3C-Si-O-Si-O-Si-CH_3 & CH_3 \\
CH_3 & CH_3 & CH_3
\end{array}$$
(2)

〔式中、bは10~800の数平均重合度を示す。〕

(C) 下記一般式(3)で表される環状ジメチルポリシロキサン [化3]



〔式中、cは3~7の数平均重合度を示す。〕

[2] 下記工程1〜4により製造されるものである請求項1記載の水中油滴型毛髪化粧料

工程1:成分(A)と(B)を混合してシリコーン混合物(AB)を調製する。

工程2:成分(A)と(C)を混合してシリコーン混合物(AC)を調製する。

工程3:乳化剤、毛髪化粧料の他の配合成分、及び水を混合し、ベース組成物を 調製する。 工程4:シリコーン混合物(AB)とシリコーン混合物(AC)とを、互いに溶解させることなく、ベース組成物に添加混合することにより、毛髪化粧料の水相中にシリコーン混合物(AB)の液滴とシリコーン混合物(AC)の液滴を形成させ、水中油滴型毛髪化粧料を得る。

- [3] 乳化剤が、成分(D)
  - (D) 次の一般式(4)

[化4]

$$A - B - N - R^2$$
  $X^-$  (4)

[式中、Aは水素原子、又は総炭素数12~24の直鎖若しくは分岐鎖の飽和若しくは不飽和の、アミド基、N一炭化水素カルバモイル基、アシルオキシ基若しくは炭化水素オキシ基を示し、Bは炭素数1~22の2価の直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和の炭化水素基を示し、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は少なくとも1個が総炭素数1~24の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を示し、残りは炭素数1~3のアルキル基を示し、 $X^1$ はハロゲン化物イオン又は有機アニオンを示す。]

で表される四級アンモニウム塩、又は一般式(5)

[化5]

$$A - B - N$$

$$R^{5}$$
(5)

〔式中、A及びBは前記と同じ意味を示し、 $R^4$ 及び $R^5$ は独立して炭素数1-4のアルキル基を示す。〕

で表される三級アミン型化合物若しくはその塩を含む請求項1又は2記載の水性毛髪化粧料。

- [4] 更に、成分(E)高級アルコールを含有する請求項1〜3のいずれかに記載の水性 毛髪化粧料。
- [5] 下記工程1〜4を有する水中油滴型毛髪化粧料の製造方法。

工程1:成分(A)と(B)を混合してシリコーン混合物(AB)を調製する。

工程2:成分(A)と(C)を混合してシリコーン混合物(AC)を調製する。

工程3:乳化剤、毛髪化粧料の他の配合成分、及び水を混合し、ベース組成物を 調製する。

工程4:シリコーン混合物(AB)とシリコーン混合物(AC)とを、互いに溶解させることなく、ベース組成物に添加混合することにより、毛髪化粧料の水相中にシリコーン混合物(AB)の液滴とシリコーン混合物(AC)の液滴を形成させ、水中油滴型毛髪化粧料を得る。

(A) 下記一般式(1)で表されるジメチルポリシロキサン [化6]

$$\begin{array}{c|c}
CH_3 & CH_3 \\
H_3C - Si - O - Si - O - Si - CH_3 \\
CH_3 & CH_3
\end{array}$$
(1)

[式中、aは1000~2000の数平均重合度を示す。]

(B) 下記一般式(2)で表されるジメチルポリシロキサン [化7]

$$\begin{array}{c|cccc}
CH_3 & CH_3 & CH_3 \\
H_3C-Si-O-Si-O-Si-CH_3 & CH_3 \\
CH_3 & CH_3 & CH_3
\end{array}$$
(2)

〔式中、bは10~800の数平均重合度を示す。〕

(C) 下記一般式(3)で表される環状ジメチルポリシロキサン [化8]

$$\begin{array}{c|c}
 & CH_3 \\
 & Si-O \\
 & CH_3
\end{array}$$
(3)

[式中、cは3~7の数平均重合度を示す。]

[6] シリコーン混合物(AB)における成分(A)と(B)の混合重量比が、(A):(B)=1:1

〜1:10であり、シリコーン混合物(AC)における成分(A)と(C)の混合重量比が、(

A):(C)=1:1~1:10である請求項5記載の水中油滴型毛髮化粧料の製造方法。

[7] シリコーン混合物(AB)とシリコーン混合物(AC)の配合重量比が、(AB):(AC)=

1:4~4:1である請求項5又は6記載の水中油滴型毛髪化粧料の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

		PCT/JP	P2004/011341			
A. CLASSIFIC Int.C17	A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl <sup>7</sup> A61K7/08, 7/06					
According to Inte	rnational Patent Classification (IPC) or to both national	classification and IPC				
B. FIELDS SEA						
Int.C17	Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  Int.Cl <sup>7</sup> A61K7/08, 7/06					
	earched other than minimum documentation to the exten					
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)						
C. DOCUMEN	TS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category*	Citation of document, with indication, where app		Relevant to claim No.			
A	<pre>JP 1-139522 A (Sunstar Inc.), 01 June, 1989 (01.06.89), Full text (Family: none)</pre>	,	1-7			
A	& AU 200128346 A & BR	19950711 A1 200007230 A 6602494 B1	1-7			
× Further do	ocuments are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.	<del></del>			
* Special cate "A" document d to be of part "E" earlier appli filing date "L" document w cited to est special rease "O" document re "P" document p the priority	gories of cited documents: efining the general state of the art which is not considered icular relevance cation or patent but published on or after the international which may throw doubts on priority claim(s) or which is ablish the publication date of another citation or other on (as specified) efferring to an oral disclosure, use, exhibition or other means ublished prior to the international filing date but later than date claimed	"Y" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  "&" document member of the same patent family				
24 Nove	al completion of the international search ember, 2004 (24.11.04)	Date of mailing of the international search report 14 December, 2004 (14.12.04)				
	ng address of the ISA/ se Patent Office	Authorized officer				
Facsimile No. Form PCT/ISA/2	Facsimile No.  Telephone No.  Tom PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)					

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/011341

		PCT/JPZ0	004/011341
C (Continuation)	DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	·	
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant	nt passages	Relevant to claim No.
А	JP 6-505504 A (L'OREAL), 23 June, 1994 (23.06.94), Full text & WO 93/5762 A1 & FR 2681245 A1 & AU 9226501 A & EP 557512 A1 & US 5470551 A		1-7
A	JP 1-113311 A (Sunstar Inc.), 02 May, 1989 (02.05.89), Full text (Family: none)		1-7
A	JP 1-175923 A (Yugen Kaisha Nonogawa Shoj 12 July, 1989 (12.07.89), Full text (Family: none)	i),	1-7
		•	

A. 発明の風する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl <sup>7</sup> A61K7/08, 7/06		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl <sup>7</sup> A61K7/08, 7/06		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、	調査に使用した用語)	
C. 関連すると認められる文献		<del></del>
引用文献の カテゴリー* 引用文献名 及び一部の箇所が関連すると	ときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A JP 1-139522 A (サンスター株式会社 1989.06.01 文献全体 ファミリー無し	:) ·	1-7
A JP 2003-512308 A (WELLA AKTIENGES 2003. 04. 02 文献全体 &WO 01/28506 A1 &DE 19950711 &BR 200007230 A &EP 1200047	L A1 &AU 200128346 A	1-7
x C欄の続きにも文献が列挙されている。	□ パテントファミリーに関する別	紙を参照。
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表る出願と矛盾するものではなく、例の理解のために引用するもの「X」特に関連のある文献であって、例の新規性又は進歩性がないと考え「Y」特に関連のある文献であって、例上の文献との、当業者にとって「よって進歩性がないと考えられる「&」同一パテントファミリー文献	発明の原理又は理論 当該文献のみで発明 えられるもの 当該文献と他の1以 自明である組合せに
国際調査を完了した日 24.11.2004	国際調査報告の発送日 14.12.2	2004
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区設が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 森井 裕美 電話番号 03-3581-1101	4C 9737 内線 3402

## 国際調査報告

		<del></del>			
C (続き). 引用文献の	C (続き). 関連すると認められる文献				
カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の	表示	関連する 請求の範囲の番号		
A	JP 6-505504 A (L'OREAL) 1994.06.23 文献全体 &WO 93/5762 A1 &FR 2681245 A1 &AU 9226501 &EP 557512 A1 &US 5470551 A		1-7		
A	JP 1-113311 A (サンスター株式会社) 1989.05.02 文献全体 ファミリー無し		1-7 .		
· A	JP 1-175923 A (有限会社野々川商事) 1989.07.12 文献全体 ファミリー無し		. 1-7		
		•			
			·		
		١			